

POLYACETAL RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2002371168
Publication date: 2002-12-26
Inventor: ANADA YUKIO
Applicant: POLYPLASTICS CO
Classification:
- international: C08L59/00; B29B11/16; C08K3/40; C08K5/09;
C08K9/06; B29K59/00
- european:
Application number: JP20010181477 20010615
Priority number(s): JP20010181477 20010615

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002371168

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyacetal resin composition compounded with a glass filler improved in mechanical characteristics. **SOLUTION:** This polyacetal resin composition contains (A) a polyacetal resin in an amount of 100 pts.wt., (B) the glass filler in an amount of 3-200 pts.wt., and (C) a hydroxycarboxylic acid compound having a carboxy group and an alcoholic hydroxyl group in its molecule in an amount of 0.001-3 pts.wt.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-371168

(P2002-371168A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	4 F 0 7 2
B 2 9 B 11/16		B 2 9 B 11/16	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/40		C 0 8 K 3/40	
5/09		5/09	
9/06		9/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-181477 (P2001-181477)		
(22) 出願日	平成13年 6 月 15 日 (2001. 6. 15)		
(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号		
(72) 発明者	穴田 幸雄 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ ックス株式会社内		
(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外 4 名)		
F ターム (参考)	4F072 AA08 AB09 AC06 AD12 AF06 AF26 4J002 CB001 DL006 EF037 EF057 FA016 FA046 FA086 FB026		

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラス系無機充填材配合のポリアセタール樹脂材料の機械的特性を一層向上させる。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂 1 0 0 重量部に対して、(B) ガラス系無機充填材 3 ~ 2 0 0 重量部と (C) 1 分子中にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有する、ヒドロキシカルボン酸化合物 0. 0 0 1 ~ 3 重量部を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアセタール樹脂100重量部に対して (B) ガラス系無機充填材3～200重量部と (C) 1分子中にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有する、ヒドロキシカルボン酸化合物0.001～3重量部を添加してなるポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 ガラス系無機充填材 (B) が、ガラス繊維、ガラスビーズ、ミルドファイバー及びガラスフレークから選ばれたものである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 ガラス系無機充填材 (B) が、アミノアルコキシシランで表面処理されたものである請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 ヒドロキシカルボン酸化合物 (C) が、グリコール酸、乳酸、 α -オキシイソ酪酸、 β -オキシイソ酪酸、オキシピバル酸、12-オキステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸及び酒石酸から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1～3の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機械的特性の優れたポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリアセタール樹脂の機械的特性、例えば強度や剛性を向上させるために、ガラス系無機充填材などの強化材を配合することが従来より知られている。しかしながら、ポリアセタール樹脂は化学的に不活性なため、またガラス系無機充填材も化学的活性に乏しいため、単にポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材を配合して溶融混練しても十分な補強効果は現れず、逆に非強化のポリアセタール樹脂よりも機械的強度が低下する場合もある。

【0003】 この点を改良するために、ガラス系無機充填材として、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等で表面処理したものを使用方法が提案されており、これにより機械的特性はかなり改善される。

【0004】 しかしながら、ポリアセタール樹脂の利用分野の拡大に伴い、近年は更に高度の機械的特性が要求される場合が多く、従来から知られた方法では、かかる要求に対して十分に応えることはできなかった。

*【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる問題に鑑み、優れた機械的物性を持つ強化ポリアセタール樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物をポリアセタール樹脂及びガラス系無機充填材と共に溶融混練して組成物を調製することによって、かかる問題が顕著に改善されることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、(A) ポリアセタール樹脂100重量部に対して (B) ガラス系無機充填材3～200重量部と (C) 1分子中にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有する、ヒドロキシカルボン酸化合物0.001～3重量部を添加してなるポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

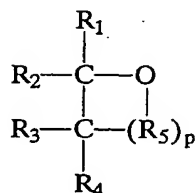
【0008】 本発明で用いられるポリアセタール樹脂 (A) は、オキシメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{O}-$) を主たる構成単位とする高分子化合物で、実質的にオキシメチレン基の繰返しのみからなるポリアセタールホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量有するポリアセタールコポリマー (ブロックコポリマーを含む)、ターポリマー等の何れにても良く、また、分子が線状のみならず、分岐・架橋構造を有するものであっても良い。また、これらのポリアセタール樹脂の二種以上をブレンドして使用することもできる。

【0009】 これらのポリアセタール樹脂の内、本発明においてはポリアセタールコポリマーを用いるのが好ましい。例えば、モノマー成分を0.1～30重量%共重合させてなるポリアセタールコポリマー、特に好ましくはモノマー成分を0.5～5重量%共重合させてなるポリアセタールコポリマーであり、これによりバランスのとれた諸特性、例えば成形性、熱安定性、機械的特性等を保持することができる。

【0010】 このようなポリアセタールコポリマーの製造に用いられるモノマー成分は特に限定されないが、一般的には下記一般式で示される構造を有する化合物が用いられる。

【0011】

【化1】



【0012】 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素原子又はアルキル基を意味し、各々同一でも異なっても

良いが、一般には水素原子である。 R_5 はメチレン基、オキシメチレン基、アルキル基で置換されたメチレン基

もしくはオキシメチレン基（この場合、 p は0～3の整数を表す）、或いは式 $-(CH_2)_q-OCH_2-$ 又は $-(O-CH_2-CH_2)_q-OCH_2-$ で表される二価の基（この場合、 p は1～4の整数を表す）を意味する。）該モノマーとしては、例えばエチレンオキシド、エピクロルヒドリン、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 3-ジオキサン、プロピレンオキシド等が挙げられる。

【0013】次に、本発明で用いられる、(B)成分のガラス系無機充填材は、目的に応じて繊維状（ガラス繊維）、粉状（ミルドファイバー）、粒状（ガラスビーズ）、板状（ガラスフレーク）の充填材、又は中空状（ガラスバルーン）又はこれらの混合物が用いられる。

【0014】これら、ガラス系無機充填材としては、未処理のものも使用できるが、チタネート系或いはシラン系カップリング剤等の表面処理剤により処理を施されている無機充填材を使用する方が好ましい。

【0015】チタネート系表面処理剤としては、例えば、チタニウム- i -プロポキシオクチレングリコレート、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン等が挙げられる。

【0016】また、シラン系カップリング剤としては、例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン等が挙げられる。

【0017】ビニルアルコキシシランとしては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。

【0018】エポキシアルコキシシランとしては、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0019】アミノアルコキシシランとしては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0020】メルカプトアルコキシシランとしては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0021】アリルアルコキシシランとしては、例えば γ -ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルチオプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0022】これらの表面処理剤はいずれを用いても効

果があるが、本発明の目的のためには、アミノアルコキシシランが特に好ましい表面処理剤である。

【0023】表面処理剤の使用量は、無機充填材100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは0.05～5重量部である。

【0024】本発明において、ガラス系無機充填材(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して3～200重量部、好ましくは5～150重量部、特に好ましくは10～100重量部である。3重量部未満では機械的物性の改善が不十分であり、200重量部を越えると成形加工が困難になる。

【0025】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂(A)にガラス系無機充填材(B)を配合するにあたり、さらに1分子中にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有するヒドロキシカルボン酸化合物(C)を必須成分として配合することを特徴とするものである。

【0026】本発明において(C)成分として用いられる1分子中にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有するヒドロキシカルボン酸化合物としては、脂肪族オキシカルボン酸、脂環族オキシカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸等が挙げられる。その中でも、特に脂肪族オキシカルボン酸が好ましい。

【0027】また、脂肪族オキシカルボン酸としては、更に具体的には、モノオキシモノカルボン酸、モノオキシジカルボン酸、モノオキシトリカルボン酸、ジオキシモノカルボン酸、ジオキシジカルボン酸、ジオキシトリカルボン酸、トリオキシモノカルボン酸、トリオキシジカルボン酸、トリオキシトリカルボン酸等が挙げられる。具体的な化合物を以下に例示する。

【0028】モノオキシモノカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、 α -オキシ- n -酪酸、 α -オキシイソ酪酸、 α -オキシ- n -吉草酸、 α -オキシイソ吉草酸、2-オキシ-2-メチルブタン酸、 α -オキシ- n -カプロン酸、 α -オキシイソカプロン酸、2-エチル-2-オキシブタン酸、2-エチル-3, 3-ジメチルブタン酸、2-オキシ-2-メチルペンタン酸、2-オキシ-2-メチルヘキサン酸、2-オキシ-2, 4-ジメチルペンタン酸、2-オキシドコサン酸、2-オキシテトラコサン酸、2-オキシヘキサコサン酸、ヒドロアクリル酸、 β -オキシ酪酸、 β -オキシイソ酪酸、 β -オキシ- n -吉草酸、 β -オキシイソ吉草酸、 α -エチルヒドロアクリル酸、オキシビバル酸、3-オキシ-2-メチルペンタン酸、3-オキシ-2-テトラデシルオクタデカン酸、11-オキシテトラデカン酸、11-オキシヘキサデカン酸、14-オキシヘキサデカン酸、12-オキシステアリン酸、16-オキシヘキサデカン酸、22-オキシドコサン酸、 α -オキシアクリル酸、ビニルグリコール酸、プロペニ

ルグリコール酸、3-オキシ-2-メチレンブタン酸、3-オキシ-2-テトラデシル-11-オクタデセン酸、12-オキシ-9-オクタデセン酸、9-オキシ-12-オクタデセン酸、18-オキシ-9, 11, 13-オクタデカントリエン酸、8-オキシ-11-オクタデセン-9-イン酸、12-オキシ-9-オクタデシン酸、13-オキシ-10-ノナデシン酸が挙げられる。

【0029】モノオキシジカルボン酸としては、オキシマロン酸、イソリンゴ酸、1-オキシプロパン-1, 1-ジカルボン酸、1-オキシブタン-1, 1-ジカルボン酸、1-オキシ-2-メチルプロパン-1, 1-ジカルボン酸、2-オキシエタン-1, 1-ジカルボン酸、2-オキシ-3-メチルプロパン-1, 1-ジカルボン酸、1-(オキシメチル)プロパン-1, 1-ジカルボン酸、リンゴ酸、 α -メチルリンゴ酸、 α -オキシ- α' -メチルコハク酸、 α -オキシ- α' , α' -ジメチルコハク酸、 α -オキシ- α' -エチルコハク酸、 α -オキシ- α' -メチル- α -エチルコハク酸、トリメチルリンゴ酸、 α -オキシグルタル酸、 β -オキシグルタル酸、 β -オキシ- β -メチルグルタル酸、 β -オキシ- α , α -ジメチルグルタル酸、 β -オキシ- α , α , γ -トリメチルグルタル酸、 α -オキシルベリン酸、 α -オキシセバシン酸、2-オキシ-2-オクチルデカン二酸、2-オキシ-2-オクチルテトラデカン二酸が挙げられる。

【0030】モノオキシトリカルボン酸としては、クエン酸、イソクエン酸、2-オキシヘプタデカン-1, 2, 3-トリカルボン酸、2-オキシノナデカン-1, 2, 3-トリカルボン酸が挙げられる。

【0031】ジオキシモノカルボン酸としては、グリセリン酸、2, 3-ジオキシブタン酸、2, 3-ジオキシ-2-メチルプロピオン酸、3-オキシ-2-オキシメチルプロピオン酸、3, 4-ジオキシブタン酸、2, 4-ジオキシ-3, 3-ジメチルブタン酸、2, 3-ジオキシ-2-(1'-メチルエチル)ブタン酸、3, 11-ジオキシテトラデカン酸、15, 16-ジオキシヘキサデカン酸、9, 10-ジオキシオクタデカン酸、9, 14-ジオキシ-10, 12-オクタデカンジエン酸、12, 13-ジオキシ-9-オクタデセン酸が挙げられる。

【0032】ジオキシジカルボン酸としては、酒石酸、メチル酒石酸、ジメチル酒石酸、 α , β -ジオキシグルタル酸、 α , γ -ジオキシグルタル酸、 α , γ -ジオキシ- β -メチルグルタル酸、 α , γ -ジオキシ- β -エチル- β -メチルグルタル酸、 α , γ -ジオキシ- α , γ -ジメチルグルタル酸、 α , δ -ジオキシアジピン酸、 β , γ -ジオキシアジピン酸、2, 5-ジオキシ-5-イソプロピル-2-メチルヘキサン二酸、6, 7-ジオキシドデカン二酸、7, 8-ジオキシヘキサデカン

二酸、9, 10-ジオキシオクタデカン二酸、ジオキシフマル酸、ジオキシマレイン酸が挙げられる。

【0033】ジオキシトリカルボン酸としては、1, 2-ジオキシエタン-1, 2, 2-トリカルボン酸、1, 2-ジオキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、1, 3-ジオキシプロパン-1, 1, 3-トリカルボン酸が挙げられる。

【0034】トリオキシモノカルボン酸としては、トリオキシ酪酸、トリオキシイソ酪酸、3, 4, 5-トリオキシヘキサカン酸、9, 10, 16-トリオキシヘキサデカン酸、2, 15, 16-トリオキシヘキサデカン酸、9, 10, 12-トリオキシオクタデカン酸、9, 10, 16-トリオキシオクタデカン酸が挙げられる。また、トリオキシジカルボン酸としては、トリオキシグルタル酸が挙げられる。

【0035】その中でも特に好ましくは、グリコール酸、乳酸、 α -オキシイソ酪酸、 β -オキシイソ酪酸、オキシピバル酸、12-オキシルステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いることもできる。

【0036】本発明において、ヒドロキシカルボン酸化合物(C)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して0.001~3重量部、好ましくは0.01~2重量部、特に好ましくは0.03~1重量部である。0.01重量部未満では機械的物性の改善が不十分であり、3重量部を越えるとポリアセタール樹脂の分解、発泡を引き起こし、安定性を損ねることになる。

【0037】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。

【0038】例えば、各種の着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等である。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させないような範囲であるならば、ガラス系充填材以外の公知の無機、有機、及び金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種又は2種以上複合させて配合することも可能である。このような充填剤の例としては、タルク、マイカ、ウオラストナイト、炭素繊維等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0039】本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i) 各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後に成形する方法、ii) いったん組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii) 成形機に各成分の1又は2種以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方

法である。

【0040】また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形の何れによっても成形可能である。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】実施例1～26、比較例1～13

ポリアセタール樹脂（ポリプラチックス株式会社製、商品名「ジュラコンM90」）100重量部に、各種のガラス系無機充填材（B）とヒドロキシカルボン酸化合物*

*（C）を表1～2に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で熔融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、以下に示す物性を測定した。結果を表1～2に示す。尚、評価法は以下の通りである。

<引張強度及び伸び> ISO3167に準じた引張り試験片を温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置し、ISO527に準じて測定した。

【0043】

【表1】

	樹脂組成					評価結果	
	(A) ポリアセ タール樹脂 (重量部)	(B) ガラス系充填材		(C) ヒドロキシカルボン酸		引張強度 (MPa)	引張伸び (%)
		種 類	重量部	種 類	重量部		
実施例 1	100	B-1	35	C-1	0.03	60	11
" 2	100	B-2	35	C-1	0.01	54	10
" 3	100	B-2	35	C-1	0.005	52	10
" 4	100	B-2	35	C-1	0.03	63	16
" 5	100	B-2	35	C-1	0.05	65	15
" 6	100	B-2	10	C-1	0.03	57	14
" 7	100	B-2	70	C-1	0.03	53	8
" 8	100	B-2	35	C-2	0.03	62	14
" 9	100	B-2	35	C-3	0.03	60	13
" 10	100	B-2	35	C-4	0.03	61	12
" 11	100	B-2	35	C-5	0.03	62	12
" 12	100	B-2	35	C-6	0.03	60	11
" 13	100	B-2	35	C-7	0.03	59	10
" 14	100	B-2	35	C-8	0.03	60	11
" 15	100	B-2	35	C-9	0.03	59	13
" 16	100	B-3	35	C-1	0.03	63	15
" 17	100	B-4	35	C-1	0.03	62	16
" 18	100	B-5	35	C-1	0.03	63	15
比較例 1	100	B-1	35			46	12
" 2	100	B-2	35			48	15
" 3	100	B-2	10			49	17
" 4	100	B-2	70			38	4
" 5	100	B-3	35			47	14
" 6	100	B-4	35			48	12
" 7	100	B-5	35			47	14

【0044】

40 【表2】

	樹 脂 組 成						評 価 結 果	
	(A) ポリアセ タール樹脂 (重量部)	(B) ガラス系充填材		(C) ヒドロキシカルボン酸		引張強度 (MPa)	引張伸び (%)	
		種 類	重量部	種 類	重量部			
実施例 19	100	B-6	35	C-1	0.03	145	2.7	
" 20	100	B-6	35	C-1	0.005	128	2.4	
" 21	100	B-6	35	C-1	0.01	133	2.5	
" 22	100	B-6	10	C-1	0.03	102	4.1	
" 23	100	B-7	35	C-1	0.03	142	2.8	
比較例 8	100	B-6	35			120	2.2	
" 9	100	B-6	10			82	3.3	
" 10	100	B-7	35			121	2.0	
実施例 24	100	B-8	30	C-1	0.03	62	15	
" 25	100	B-9	30	C-1	0.03	60	16	
比較例 11	100	B-8	30			47	10	
" 12	100	B-9	30			46	13	
実施例 26	100	B-10	35	C-1	0.03	72	4.8	
比較例 13	100	B-10	35			62	3.9	

【0045】 B-1：表面処理剤無使用のガラスビーズ

B-2：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面
処理したガラスビーズ

B-3：ビニルトリエトキシシランで表面処理したガラ
スビーズ

B-4：γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン
で表面処理したガラスビーズ

B-5：チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコ
レートで表面処理したガラスビーズ

B-6：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面
処理したガラスファイバー

B-7：チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコ
レートで表面処理したガラスファイバー

B-8：表面処理剤無使用のミルドガラスファイバー

B-9：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面
処理したミルドガラスファイバー

B-10：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表
面処理したガラスフレーク

C-1：グリコール酸、

C-2：乳酸

C-3：α-オキシイソ酪酸

C-4：β-オキシイソ酪酸

C-5：オキシピバル酸

C-6：12-オキステアリン酸

C-7：リンゴ酸

C-8：クエン酸

C-9：酒石酸

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// B29K 59:00

識別記号

F I

B29K 59:00

テ-マコ-ト* (参考)